УДК 547.572.1:542.943-92

А.Г. Галстян, К.С. Скороход, Т.М. Галстян

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЙ КАТАЛІТИЧНОГО ЦИКЛУ В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ

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

Досліджено кінетичні закономірності реакцій каталітичного циклу при окисненні етилбензену озоном в ацетатній кислоті при температурах 288–303 K, що дозволило сформулювати загальні закономірності каталітичного окиснення етилбензену озоном, пояснити роль каталізатора в системі і запропонувати хімічну схему окиснення, що відповідає експериментальним даним. Показано, що ефективним каталізатором реакції озонування етилбензену за бічним ланцюгом є манґан(II) ацетат. Висока селективність за бічним ланцюгом досягається лише при достатньо високих концентраціях каталізатора ($[Mn(OAc)_2]_0$:$[ArH]_0$=0,1). Основними продуктами окиснення етилбензену є ацетофенон (76,5%) та α-фенілетанолацетат (11,2%), які при підвищених температурах перетворюються у бензойну кислоту. Знайдено, що визначальну роль у селективному окиснені етилбензену та його кисневмісних похідних за бічним ланцюгом відіграє двохстадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновною формою манґану з утворенням Mn(IV), який і окиснює субстрат за бічним ланцюгом. Озон у систему необхідно додавати постійно, оскільки його відсутність веде до відновлення металу та подальшої зупинки процесу. Концентрація двовалентного манґану, який гальмує реакцію окиснення, залежить від температури: чим вища температура, тим вища його концентрація. Гальмування процесу відновною формою металу пояснюється утворенням на першій стадії комплексу субстрату з Mn(IV) та Mn(III). Максимальна селективність за ацетофеноном досягається при 288 K. З підвищенням температури швидкість його накопичення і селективність за ним поступово знижуються. Одночасне зниження цих показників пояснюється дещо більшим значенням енергії активації реакції Mn(IV) з ацетофеноном, ніж значенням енергії активації його реакції з етилбензеном (37,7 та 32,8 кДж·моль$^{-1}$, відповідно).

Ключові слова: каталізатор, манґан(II) ацетат, озон, етилбензен, ацетофенон, окиснення, ацетатна кислота, селективність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-38-42

Вступ

Раніше було показано, що окиснення алкілбензенів в ацетатній кислоті озоном з високою швидкістю відбувається вже при температурі 288 K [1–4]. З молекулою етилбензену озон реагує за двома напрямами [2]: за ароматичним кільцем (озоноліз) і етильною групою. Озоноліз призводить до руйнування бензенового кільця з утворенням аліфатичних гідропероксидів (63%). За другим напрямом утворюється ацетофенон з виходом 34%. Селективність окиснення за бічним ланцюгом підвищується за умов каталітичного озонування в присутності манґан(II) ацетату. В роботах [5,6] показано, що при співвідношенні субстрат:каталізатор=1:0,1 селективність окиснення за етильною групою досягає 87,7%. Автори висловили припущення [6], що озон в умовах каталізу взаємодіє не з молекулою етилбензену, а з відновною формою манґану, а вже окиснена форма металу (Mn^{4+}, Mn^{3+}) реагує за бічним ланцюгом з подальшим утворення α-фенілетанолу, α-фенілетанолацетату та ацетофенону:

$$Mn(II)+O_3+H^+\rightarrow Mn(IV)+HO^{\bullet}+O_2, \qquad (1)$$

© А.Г. Галстян, К.С. Скороход, Т.М. Галстян, 2020

$ArCH_2CH_3+Mn(IV)\rightarrow ArCH^{\cdot}CH_3+Mn(III)+H^+$, (2)

$ArCH_2CH_3+Mn(III)\rightarrow ArCH^{\cdot}CH_3+Mn(II)+H^+$. (3)

Метою даної роботи є дослідження кінетики реакцій (1)–(3) для вивчення загальної схеми каталітичного окиснення етилбензену озоном в ацетатній кислоті.

Експериментальна частина

Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [7]. Для дослідів застосовували льодяну ацетатну кислоту фірми «Sigma» кваліфікації «х.ч.»; етилбензен, ацетофенон фірми «Acros organics» кваліфікації «х.ч.»; манган(II) ацетат кваліфікації «х.ч.» без додаткового очищення. Манган(IV) ацетат одержували озонуванням манган(II) ацетату безпосередньо перед застосуванням. Перед використанням у всіх випадках визначали фізико-хімічні константи або вміст основної речовини у реактиві.

Реакцію окиснення манган(II) ацетату озоноповітряною сумішшю досліджували у реакторі типу «каталітична качка» при температурі 288–303 К. У реактор завантажували 20 мл ацетатної кислоти, розчиняли в ній певну кількість манган(II) ацетату і при постійному перемішуванні пропускали крізь розчин озоноповітряну суміш. Концентрацію озону у газовій фазі на вході і виході з реактора визначали спектрофотометричним методом з поглинання в діапазоні 250–290 нм, концентрацію манган(IV) ацетату у розчині – йодометричним титруванням.

Окиснення ацетофенону манган(IV) ацетатом виконували у скляній барботажній колонці з перфорованим дном. Реакцію контролювали за зміною концентрації манган(IV) ацетату.

Результати та їх обговорення

Визначено, що Mn(II) у розчині ацетатної кислоти окиснюється озоном до Mn(IV) (1). Реакція у широкому інтервалі температур відноситься до високошвидкісних процесів (табл. 1). Константа швидкості цієї реакції на 3–4 порядки перевищує константи швидкості реакцій озону з алкілбензенами [8], що робить можливим застосування манган(II) ацетату, як каталізатора реакції озонування етилбензену.

Дослідження реакції етилбензену з Mn(IV) ацетатом у середовищі ацетатної кислоти при температурі 323 К показало, що в атмосфері азоту продуктом окиснення є α-фенілетанолацетат. При ступені перетворення етилбензену 15%, на моль субстрату витрачається близько моль окисника, що відповідає наступному рівнянню:

$$ArCH_2CH_3+Mn(IV)+CH_3COOH\rightarrow$$
$$\rightarrow ArCH(OCOCH_3)CH_3+Mn(II)+2H^+. \quad (4)$$

Рівняння (4) – це схема, що включає в себе декілька елементарних стадій [9,10], які можуть бути записані наступним чином:

$$ArCH_2CH_3+Mn(IV)\rightarrow [ArCH_2CH_3]^{+\cdot}+Mn(III), \quad (5)$$

$$[ArCH_2CH_3]^{+\cdot}\rightarrow ArC^{\cdot}HCH_3+H^+, \quad (6)$$

$$ArC^{\cdot}HCH_3+Mn(III)\rightarrow ArC^+HCH_3+Mn(II), \quad (7)$$

$$ArC^+HCH_3+CH_3COO^-\rightarrow$$
$$\rightarrow ArCH(OCOCH_3)CH_3+H^+, \quad (8)$$

$$CH_3COOH\rightarrow CH_3COO^-+H^+. \quad (9)$$

Кінетичні особливості реакції (4) наведено на рисунку 1, з якого видно, що окиснення етилбензену Mn(IV) стає помітним лише при температурі 288 К, яка співпадає з оптимальною температурою швидкісного озонування Mn(II) до Mn(IV) (табл. 1).

Характер кінетичних кривих відновлення манґану при взаємодії з етилбензеном свідчить про гальмування реакції вже на початкових стадіях. Ступень відновлення манґану, за яким гальмується реакція, залежить від температури: чим вища температура, тим вища ступень відновлення манґану (рис. 1). Реакція гальмується у результаті появи в системі Mn(II), про що свідчать дослідження, за якими у певний момент часу в систему при температурі 343 К вводили манган(II) ацетат (рис. 1).

Швидкість відновлення Mn(IV) залежить

Таблиця 1

Кінетичні дані реакції озону з манган(II) ацетатом в ацетатній кислоті

T, K	Початкова концентрація, моль·л$^{-1}$		k, л(моль·с)$^{-1}$	E, кДж·моль$^{-1}$	A, л(моль·с)$^{-1}$
	$Mn(OAc)_2\cdot10^3$	$[O_3]\cdot10^5$			
278	2,3–18,0	1,4–4,0	1050±100	47,2±4,0	$(1,15\pm0,10)\cdot10^{12}$
283	2,0–18,4	1,5–4,5	1350±130		
288	1,9–18,0	1,3–3,9	1875±180		
303	1,9–17,4	1,2–2,8	4580±450		

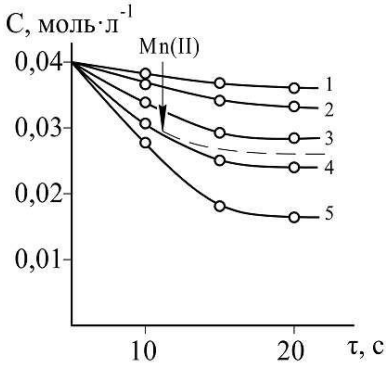

Рис. 1. Кінетичні криві витрати Mn(IV) в реакції з етилбензеном в ацетатній кислоті при різних температурах (K): 288 (1), 303 (2), 323 (3), 343 (4), 363 (5). $[Mn(IV)]_0$=0,04; $[ArCH_2CH_3]_0$=0,4 моль·л$^{-1}$

від концентрації Mn(IV) і субстрату в першому ступені, а також зворотно пропорційна концентрації Mn(II):

$$-\frac{d\left[Mn^{4+}\right]}{d\tau}=\frac{K\left[Mn^{4+}\right]_0\left[ArH\right]_0}{\left[Mn^{2+}\right]_0}. \quad (10)$$

За літературними даними [8] механізм гальмування реакції окиснення етилбензену Mn(II) передбачає перенесення електрона від комплексів, утворених за реакціями (11), (13), до відновленої форми металу (15), (16) і регенерацію вихідних реагентів за реакцією (17):

$$ArCH_2CH_3+Mn(IV)\rightarrow[ArCH_2CH_3...Mn(IV)], \quad (11)$$

$$[ArCH_2CH_3...Mn(IV)]\leftrightarrow \leftrightarrow[ArCH_2CH_3]^{+\cdot}+Mn(III), \quad (12)$$

$$ArCH_2CH_3+Mn(III)\rightarrow[ArCH_2CH_3...Mn(III)], \quad (13)$$

$$[ArCH_2CH_3...Mn(III)]\leftrightarrow \leftrightarrow[ArCH_2CH_3]^{+\cdot}+Mn(II), \quad (14)$$

$$[ArCH_2CH_3...Mn(IV)]+Mn(II)\rightarrow \rightarrow[ArCH_2CH_3...Mn(II)]+Mn(IV), \quad (15)$$

$$[ArCH_2CH_3...Mn(III)]+Mn(II)\rightarrow \rightarrow[ArCH_2CH_3...Mn(II)]+Mn(III), \quad (16)$$

$$[ArCH_2CH_3...Mn(II)]\rightarrow ArCH_2CH_3+Mn(II). \quad (17)$$

Утворення комплексів етилбензену з окисненими формами манґану підтверджено із застосуванням кінетичних методів і описано в роботах [10,11].

За даними рис. 1 були визначені кінетичні параметри для реакції Mn(IV) з етилбензеном (табл. 2). Розрахунки констант проводили з використанням початкових ділянок кінетичних кривих, отриманих при різних температурах для незворотних реакцій другого порядку [12]. При цьому рахувалося, що у початковий момент часу реакції гальмування окиснення манґан(II) ацетатом не відбувається.

Кінетичні дані щодо реакцій каталітичного циклу процесу озонування етилбензену (табл. 2), в цілому, відображають відомі закономірності, які спостерігаються при озонуванні метилбензенів [8]: швидкість реакції озонування Mn(II) більш ніж на два порядки перевищує швидкість реакції озонування етилбензену і окиснення його Mn(IV), тому озон, у першу чергу, витрачається в реакції окиснення Mn(II) з утворенням Mn(IV), який окиснює етилбензен за бічним ланцюгом зі швидкістю, яка значно вища за швидкість реакції озонолізу бензенового кільця.

Як видно з рис. 2, селективність окиснення етилбензену за етильною групою становить 87,7% проти 34% за умов некаталітичного окиснення [2].

Максимальна селективність за ацетофеноном досягається при 288 K. З підвищенням температури швидкість його накопичення і селективність за ним поступово знижуються. Одночасне зниження цих показників пояснюється тим, що енергія активації реакції Mn(IV) з ацетофеноном є дещо вищою за енергію активації

Таблиця 2

Кінетичні параметри реакцій каталітичного циклу озонування етилбензену в ацетатній кислоті. $[O_3]=5{,}2\cdot10^{-4}$; $[ArCH_2CH_3]=0{,}4$; $[Mn(IV)]=0{,}04$ моль·л$^{-1}$

Реакція	T, K	k, л(моль·с)$^{-1}$	r_o, моль·(л·с)$^{-1}$	E, кДж·моль$^{-1}$	A, л·(моль·с)$^{-1}$
$Mn(II)+O_3+H^+\rightarrow$	288	1875	$3{,}90\cdot10^{-2}$	47,2	$1{,}15\cdot10^{12}$
$ArCH_2CH_3+O_3\rightarrow$	288	0,41	$0{,}85\cdot10^{-4}$	13,9	$1{,}20\cdot10^{2}$
$ArCH_2CH_3+Mn(IV)\rightarrow$	288	0,012	$1{,}92\cdot10^{-4}$	32,8	$1{,}13\cdot10^{4}$
	303	0,029			
	323	0,056			
	343	0,096			

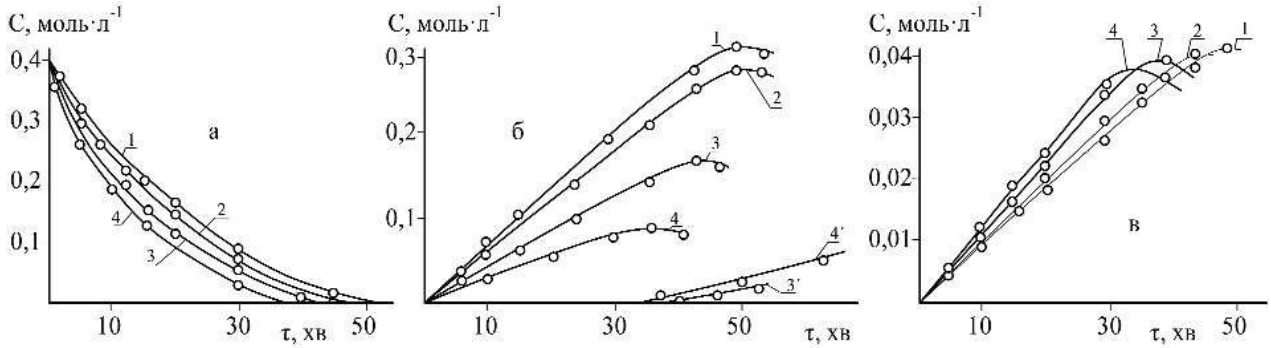

Рис. 2 Вплив температури на зміну концентрації етилбензену (а) в реакції з озоном в ацетатній кислоті в присутності манган(II) ацетату, ацетофенону і бензойної кислоти (цифри зі штрихом) (б) та α-фенілетанолацетату (в) у часі; $[ArCH_2CH_3]_0$=0,4 моль·л$^{-1}$; $[O_3]_0$=5,2·10^{-4}; $[Mn(OAc)_2]_0$=0,04 моль·л$^{-1}$; $V_г$=8,3·10^{-3} л·с$^{-1}$, $V_р$=0,01 л. T=288 K (1); 303 K (2); 318 K (3); 343 K (4)

його реакції з етилбензеном (37,7 та 32,8 кДж·моль$^{-1}$, відповідно).

Висновки

1. Вивчено кінетику реакцій каталітичного циклу озонування етилбензену в ацетатній кислоті. Показано, що озоноліз бензенового кільця значною мірою гальмується введенням в систему манган(II) ацетату, в результаті чого озон у першу чергу реагує з металом з утворенням Mn(IV), якій і залучає етилбензен в окиснення за бічним ланцюгом.

2. Етилбензен за умов каталізу манган(II) ацетатом озонується до ацетофенону лише при низьких температурах (288−303 K). При підвищених температурах він піддається подальшому окисненню з утворенням бензойної кислоти.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *p-Xylene* catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone / Pan H., Li S., Shu M., Cui Q., Zhao Z. // Sci. Asia. − 2018. − Vol.44. − P.212-217.

2. *Окиснення* етилбензену озоном в оцтовій кислоті / А.Г. Галстян, О.О. Колбасюк, Г.А. Галстян, А.С. Бушуєв // Восточно-Европ. журн. передовых технол. − 2013. − Т.66. − № 6. − С.8-11.

3. *Ku Y., Ji Y.S., Chen H.W.* Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor // Water Environ Res. − 2008. − Vol.80. − P.41-46.

4. *Hwang K.C., Sagadevan A., Kundu P.* The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation // Green Chem. − 2019. − Vol.22. − P.6082-6088.

5. *Потапенко Э.В., Андреев П.Ю.* Каталитическое окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот // Нефтехимия. − 2012. − Т.52. − № 2. − С.1-6.

6. *Katalityczne* utlenianie w fazie ciekiej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym / A. Galstyan, O. Marshalok, G. Galstyan H. Marshalok // Przemysl Chemiczny. − 2020. − Vol.99. − No. 2. − P.308-312.

7. *Разумовський С.Д., Галстян Г.А, Тюпало М.Ф.* Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. − Луганськ: Видавництво СУДУ, 2000. - 318 с.

8. *Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г.* Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. − Луганск: Изд. ВНУ им. В. Даля, 2009. - 415 с.

9. *Накамура А., Цуцуи М.* Принципы и применение гомогенного катализа. − М.: Мир, 1963. - 232 с.

10. *Белецкая И.П., Маховьков Д.И.* Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов // Успехи химии. − 1981. − Т.50. − № 6. − С.1007-1045.

11. *Рудаков Е.С., Лобачев В.Л.* Кинетика и селективность окисления метилбензолов в растворах Co(III)−CH_3COOH−CF_3COOH // Кинетика и катализ. − 1988. −Т.29. − № 5. − С.1056-1061.

12. *Романовский Б.В.* Основы химической кинетики. − М.: Экзамен, 2006. - 416 с.

Надійшла до редакції 07.04.2020

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF CATALYTIC CYCLE REACTIONS IN THE PROCESS OF OXIDATION OF ETHYLBENZENE BY OZONE

A.G. Galstyan *, K.S. Skorokhod, T.M. Galstyan

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Institute of Chemical Technology, Rubizhne, Ukraine

*** e-mail: aggaalst@gmail.com**

The kinetics of the catalytic cycle reactions in the oxidation of ethylbenzene by ozone in acetic acid at temperatures of 288–303 K were investigated, which allowed us to formulate the general characteristics of the catalytic oxidation of ethylbenzene by ozone, explain the role of the catalyst in the system and develop a chemical scheme of oxidation. Manganese (II) acetate is shown to be an effective catalyst for the side chain reaction of ethylbenzene ozonation. High side-chain selectivity is achieved only at sufficiently high concentrations of catalyst ($[Mn(OAc)_2]_0$:$[ArH]_0$=0.1). The main oxidation products of ethylbenzene are acetophenone (76.5%) and α-phenylethanolacetate (11.2%), which are converted into benzoic acid at elevated temperatures. It has been found that two-stage oxidation plays a decisive role in the selective oxidation of ethylbenzene and its oxygen-containing derivatives in which the ozone reacts predominantly with the reduced form of manganese, and the introduction of the substrate into the oxidation by the lateral chain is accomplished. Ozone should be continuously added to the system since its absence leads to metal recovery and a further cease of the process. The degree of reduction of manganese, which slows down the reaction, depends on the temperature: the higher the temperature, the greater is the degree of recovery of the catalyst. The reaction is inhibited by the appearance of Mn (II) in the system, which is explained by the formation of the complex of a substrate with Mn (IV) and Mn (III) at the first stage. The maximum selectivity with respect to acetophenone is reached at 288 K. With increasing the temperature, the rate of accumulation and selectivity gradually decrease. A simultaneous decrease in these parameters is explained by a slightly higher value of the activation energy of the reaction Mn (IV) with acetophenone than the value of the activation energy of its reaction with ethylbenzene (37.7 and 32.8 kJ mol^{-1}, respectively).

Keywords: catalyst; manganese (II) acetate; ozone; ethylbenzene; acetophenone; oxidation; acetic acid; selectivity.

REFERENCES

1. Pan H., Li S., Shu M., Ye Y., Cui Q., Zhao Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *ScienceAsia*, 2018, vol. 44, pp. 212-217.

2. Galstyan A.G., Kolbasyuk O.O., Galstyan G.A., Bushuyev A.S. Okisnennya etilbenzenu ozonom v otstovii kysloti [Oxidation of ethylbenzene by ozone in acetic acid]. *Vostochno-Evropeiskii Zhurnal Peredovykh Tekhnologii*, 2013, vol. 66, no. 6, pp. 8-11. (*in Ukrainian*).

3. Ku Y., Ji Y.S., Chen H.W. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor. *Water Environment Research*, 2008, vol. 80, pp. 41-46.

4. Hwang K.C., Sagadevan A., Kundu P. The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation. *Green Chemistry*, 2019, vol. 21, pp. 6082-6088.

5. Potapenko E.V., Andreev P.Yu. Kataliticheskoe okislenie alkilbenzolov ozonom v uksusnoi kislote v prisutstvii sil'nykh kislot [Catalytic oxidation of alkylbenzenes by ozone in acetic acid in the presence of strong acids]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 1-6. (*in Russian*).

6. Galstyan A., Marshalok O., Galstyan G. Marshalok H. Katalityczne utlenianie w fazie cieklej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym [Liquid-phase catalytic oxidation of ethylbenzene with ozone in glacial acetic acid]. *Przemysl Chemiczny*, 2020, vol. 99, no. 2, pp. 308-312. (*in Polish*).

7. Razumovskiy S.D., Galstyan G.A., Tyupalo M.F., *Ozon ta yogo reaktsii z alifatychnymy spolukamy* [Ozone and its reaction with aliphatic compounds]. SUDU Publishers, Luhansk, 2000. 318 p. (*in Ukrainian*).

8. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Galstyan A.G. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedinenii ozonom [Liquid-phase catalytic oxidation of aromatic compounds by ozone]. Dal' VNU Publishers, Lugansk, 2009. 415 p. (*in Russian*).

9. Nakamura A., Czuczui M., *Printsypy i primenenie gomogennogo kataliza* [Principles and application of homogeneous catalysis]. Mir Publishers, Moscow, 1963. 232 p. (*in Russian*).

10. Beleczkaya I.P., Makhonkov D.I. Okislenie alkilaromaticheskikh uglevodorodov solyami perekhodnykh metallov [Oxidation of alkylaromatic hydrocarbons by transition metal salts]. *Uspekhi Khimii*, 1981, vol. 50, no. 6, pp. 1007-1045. (*in Russian*).

11. Rudakov E.S., Lobachev V.L. Kinetika i selektivnost' okisleniya metilbenzolov v rastvorakh Co(III)–CH_3COOH–CF_3COOH [Kinetics and selectivity of the oxidation of methylbenzenes in solutions of Co(III)–CH_3COOH–CF_3COOH]. *Kinetika i Kataliz*, 1988, vol. 29, no. 5, pp. 1056-1061. (*in Russian*).

12. Romanovskii B.V., *Osnovy khimicheskoi kinetiki* [Fundamentals of chemical kinetics]. Ekzamen Publishers, Moscow, 2006. 416 p. (*in Russian*).