

АНОТАЦІЯ

Кулешова Т. С. Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озоном у рідкій фазі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Сєверодонецьк, 2020.

Дисертаційна робота є актуальною, вона присвячена розробці основ технології окиснення етилбензену озоном у розчині льодяної ацетатної кислоти в присутності каталізаторів на основі солей перехідних металів та вирішенню задач, спрямованих на створення мало відхідного виробництва ацетофенону з високим виходом і селективністю, в м'яких умовах ведення процесу.

Здійснено критичний аналіз літературних джерел, щодо окиснення етилбензену та одержання ацетофенону, а також проаналізовано існуючі уявлення з кінетики і механізму реакцій рідиннофазного окиснення алкілбензенів молекулярним киснем та озоном. Показано, що рідиннофазне окиснення етилбензену досить детально вивчено на прикладі застосування, як окисника, молекулярного кисню, розроблено ряд методів, які впроваджено у виробництво. Проте, ці методи характеризуються суттєвими недоліками, що вимагає створення більш ефективних і безпечних технологій. З цього приводу більш перспективними є озонні технології, які, як показано, на прикладі озонування в ряду толуену, відбуваються за умов низьких температур і відсутності надлишкового тиску.

На основі проведеного аналізу літературних джерел запропоновано основні ідеї досліджень, сформульовано мету і завдання роботи.

Наведено методики виконання експерименту. Вивчення реакції окиснення етилбензену та продуктів його перетворення проводили в реакторі типу “каталітична качка” та у скляній колонці з пористою перетинкою для

диспергування газу за умов, що дозволяло працювати в кінетичній області. У всіх експериментах концентрацію озону на вході та виході з реактора фіксували спектрофотометричним методом. Етилбензен і продукти його перетворення α -фенілетиловий спирт та ацетофенон ідентифікували методом ГРХ, ЯМР, ІЧ-спектроскопії. Кількісне визначення складу реакційної маси здійснювали за допомогою ГРХ. Концентрацію пероксидних сполук та окисненої форми металу в реакційній масі визначали йодометричним методом.

Показано, що при озонуванні етилбензену озонотепловою сумішшю в ацетатній кислоті озон переважно реагує по π -електронній системі бензенового кільця з утворенням пероксидів (63%). Основним продуктом окиснення етилбензену за бічним ланцюгом є ацетофенон (34%). На початковій стадії реакції паралельно з ацетофеноном ідентифікується α -фенілетанол, який веде себе як проміжний продукт реакції.

α -Фенілетанол окиснюється озоном переважно за бічним ланцюгом (98%) з утворенням ацетофенону, також ідентифікуються слідові кількості пероксидів – продуктів руйнування бензенового кільця. При озонуванні ацетофенону 92% вихідної речовини окиснюється за бензеновим кільцем; серед продуктів озонування за бічним ланцюгом ідентифіковано 4% бензойної кислоти та значні кількості карбон(IV) оксиду (2 моль на 1 моль ацетофенону).

Встановлено, що при температурах до 288 К реакція озону з етилбенzenом, α -фенілетанолом та ацетофеноном є радикальною, неланцюговою, і описується кінетичним рівнянням другого порядку. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону з етилбенzenом та ацетофеноном, яке пов'язане з його участю в реакції з продуктами термічного розкладу пероксидів. Стехіометричний коефіцієнт за озоном за умов неланцюгового окиснення вихідних речовин складає (на 1 моль субстрату) для етилбенzenу – 2 моль; α -фенілетанолу – 1,3 моль і ацетофенону – 1,85 моль. При підвищених температурах він зростає і при 313 К для

етилбензену становить 2,5 моль, ацетофенону 2,76 моль, для α -фенілетанолу майже не залежить від температури.

Показано, що найбільш ефективним каталізатором реакції озонування етилбензену за бічним ланцюгом є манган(II) ацетат. Висока селективність за бічним ланцюгом досягається лише при достатньо високих концентраціях каталізатора ($[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 : [\text{ArH}]_0 = 0,1$). Основним продуктом окиснення етилбензену є ацетофенон (76,5 %) та α -фенілетанол (11,2 %). Загальна селективність каталітичного окиснення досягає 87,7 %. α -Фенілетанол за умов каталізу, як і у відсутності каталізатора, реагує переважно за бічним ланцюгом (98 %) з утворенням ацетофенону, а каталізатор лише прискорює реакцію. Окиснення ацетофенону озonom в присутності каталізатора зміщується у бік бічного ланцюга з утворенням 75,6 % бензойної кислоти.

Знайдено, що визначальну роль в селективному окисненні етилбензену та його кисневмісних похідних за бічним ланцюгом відіграє двохстадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновленою формою мангану, а впровадження субстрату в систему окиснення за бічним ланцюгом здійснюється по реакції з окисненою формою металу.

Вивчена макрокінетика процесів озонування етилбензену та його кисневмісних похідних в присутності манган(II) ацетату. Передбачається іоно-радикальна неланцюгова схема окиснення досліджених речовин. Показано, що температура мало впливає на селективність окиснення, але суттєво прискорює окиснювальні перетворення.

Визначено оптимальні параметри процесу за розробленою технологією. Переважне утворення ацетофенону відбувається у розчині льодяної ацетатної кислоти при 283 К в присутності манган(II) ацетату ($\text{ArCH}_3 : \text{Kt} = 10 : 1$) при постійному пропусканні озоновмісного газу з концентрацією озону $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

На підставі проведених фізико-хімічних досліджень розроблено новий препаративний метод селективного низькотемпературного окиснення етилбензену озonom до ацетофенону. Він відрізняється високим виходом та

якістю цільового продукту і може бути основою для подальшого удосконалення методів окиснювальної переробки похідних етилбензену. Запропоновано принципову технологічну схему одержання ацетофенону.

Ключові слова: етилбензен, α -фенілетанол, ацетофенон, пероксиди, окиснення, озон, ацетатна кислота, каталізатор, кінетика, перехідний метал.

ABSTRACT

Kuleshova T. S. Fundamentals of technology of synthesis of products of ethylbenzene oxidation by ozone in liquid phase. – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences of the specialty 05.17.04 “Technology of organic synthesis products” – Severodonetsk, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2020.

This dissertation is relevant, it is devoted to the development of the basics of technology of oxidation of ethylbenzene with ozone in a solution of glacial acetate in the presence of catalysts based on salts of transition metals and solving problems aimed at creating low-waste production of acetophenone with high yield and selectivity.

A critical analysis of the literature on the oxidation of ethylbenzene and the production of acetophenone has been performed, as well as the existing understanding of the kinetics and mechanism of reactions of liquid-phase oxidation of alkylbenzenes with molecular oxygen and ozone. It has been shown that the liquid-phase oxidation of ethylbenzene has been studied in some detail in the example of the use of oxidizing agent, molecular oxygen, and a number of methods have been developed that have been introduced into production. However, these methods are characterized by significant drawbacks, which requires the creation of more efficient and secure technologies. In this regard, more promising are ozone

technologies, which, as shown by the example of ozonation in a number of toluene, occur at low temperatures and in the absence of excess pressure.

On the basis of the analysis of the literature, the basic ideas of the research were suggested, the purpose and tasks of the work were formulated. Methods of performing the experiment are given. The oxidation reaction of ethylbenzene and the products of its transformation were studied in a catalytic duck reactor and in a glass column with a porous section for gas dispersion under conditions that allowed operating in the kinetic region. In all experiments, the concentration of ozone at the inlet and outlet of the reactor was recorded by spectrophotometric method. Ethylbenzene and its transformation products α -phenylethyl alcohol and acetophenone were identified by GLC, NMR, IR- spectroscopy. The quantitative determination of the reaction mass was performed using GLC. The concentration of peroxide compounds and the oxidized form of the metal in the reaction mass was determined by the iodometric method.

It was shown that when ozonation of ethylbenzene with ozone-air mixture in acetate acid, ozone mainly reacts on the π -electron system of the benzene ring with the formation of peroxides (63%). Acetophenone (34%) is the main oxidation product of ethylbenzene on the side chain. At the initial reaction stage, α -phenylethanol, which behaves as an intermediate of the reaction, is identified in parallel with acetophenone.

α -Phenylethanol is oxidized by ozone mainly to the side chain (98%) to form acetophenone, and small amounts of peroxides, products of the benzene ring destruction, are also identified. With ozonation of acetophenone, 92% of the starting material is oxidized by the benzene ring; of the side-chain ozonation products identified 4% benzoic acid and significant amounts of carbon (IV) oxide (2 mol per 1 mol acetophenone).

It is established that at temperatures up to 288 K, the reaction of ozone with ethylbenzene, α -phenylethanol and acetophenone crosses the radical non-chain mechanism and is described by the second-order kinetic equation. At elevated temperatures, ozone depletion with ethylbenzene and acetophenone occurs via a

chain mechanism that is associated with its involvement in the reaction of thermal decomposition products of peroxides. The stoichiometric coefficient for ozone under conditions of non-chain oxidation of starting materials is (per 1 mole of substrate) for ethylbenzene - 2 mole; α -phenylethanol - 1.3 mol and acetophenone - 1.85 mol. At elevated temperatures it increases and at 313 K for ethylbenzene is 2.5 mol, acetophenone 2.76 mol, for α -phenylethanol, it is almost independent of temperature.

It was shown that manganese (II) acetate is the most effective catalyst for the ozonation of ethylbenzene in the direction of the side chain. High side-chain selectivity is achieved only at sufficiently high catalyst concentrations ($[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 : [\text{ArH}]_0 = 0,1$). The main oxidation product of ethylbenzene is acetophenone (76.5%) and α -phenylethanol (11.2%). The total selectivity of catalytic oxidation reaches 87.7 %. α -Phenylethanol reacts predominantly on the side chain (98%) with the formation of acetophenone in the conditions of catalysis, as in the absence of catalyst, and the catalyst only accelerates the reaction. The oxidation of acetophenone with ozone in the presence of a catalyst shifts toward the side chain to form 75.6% benzoic acid.

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 mainly reacts with the reduced form of manganese, and the introduction of the substrate into the oxidation system by the side chain is carried out.

The macro-kinetics of the ozonation processes of ethylbenzene and its oxygen-containing derivatives in the presence of manganese (II) acetate were studied. Ion-radical non-chain oxidation scheme of the investigated substances is envisaged. Temperature has been shown to have little effect on the selectivity of oxidation, but significantly accelerates oxidative transformations.

The optimal process parameters are determined by the developed technology. The predominant formation of acetophenone occurs in a solution of glacial acetate acid at 283 K in the presence of manganese (II) acetate ($\text{ArCH}_3 : \text{Kt} = 10 : 1$) at a

constant transmission of ozone-containing gas with an ozone concentration of $5.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

A new preparative method of selective low-temperature oxidation of ethylbenzene with ozone to acetophenone has been developed on the basis of physicochemical studies. It is characterized by high yield and quality of the target product and may form the basis for further refinement of the methods of oxidative processing of ethylbenzene derivatives. A schematic technological scheme for the production of acetophenone is proposed.

Keywords: ethylbenzene, α -phenylethanol, acetophenone, peroxides, oxidation, ozone, acetic acid, catalyst, kinetics, transition metal.